

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A)

昭60-50950

⑧ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和60年(1985)3月22日

H 01 L 27/04
H 01 G 4/10
H 01 L 21/314C-8122-5F
7185-5B
7739-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑩ 発明の名称 誘電体材料の製造方法

⑪ 特 願 昭59-77670

⑫ 出 願 昭59(1984)4月19日

優先権主張 ⑬ 1983年8月29日 ⑭ 米国(US) ⑮ 527454

⑯ 発 明 者 スタンレー・ロバーツ アメリカ合衆国バーモント州サウス・バーリントン、ピーチウッドレーン5番地

⑰ 発 明 者 ジェームズ・ガードナー・ライアン アメリカ合衆国バーモント州エセックス・ジャンクシオン、ログウッド・サークル58番地

⑱ 出 願 人 インターナショナル ビジネス マシーンズ コーポレーション アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州 アーモンク

⑲ 代 理 人 弁理士 山本 仁朗 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 誘電体材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化遷移金属及び酸化ケイ素の混合物の層を準備する段階と、

上記混合物の層を酸化して上記酸化遷移金属の少なく共一部を上記遷移金属の酸化物に変化させる段階とより成る誘電体材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔利用分野〕

本発明は一般的に云つて誘電率の高い材料の製造方法に関し、さらに具体的には誘電率の高い酸化物をベースとする材料を製造する方法及び該材料を使用する装置に関する。

〔従来技術〕

米国特許出願第387315号は遷移金属が約40乃至90%原子容含まれる、遷移金属-ケイ素合金層を与え、該層を酸化して遷移金属の酸化物及びケイ素酸化物の混合物を形成する誘電体材

料は製造方法を開示している。又この特許出願にはこの様な方法を使用して形成された誘電体層を有するコンデンサ構造体を開示している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

小型の半導体装置の製造においては、電荷記憶装置への応用に使用するために高誘電率材料が必要とされる。この様な応用に普通使用されている誘電体材料の中には2酸化ケイ素、酸化ケイ素もしくはその組み合わせがある。薄膜コンデンサを製造するには同様に他の誘電体材料が使用されている。これ等は熱的に成長された酸化ケイ素及び酸化タンタル(Ta_2O_5)及び酸化ハフニウム(HfO_2)の如き遷移金属の酸化物を含む。しかしながら、熱的に成長される酸化物の薄膜は1050℃以下の温度で製造する事が困難であり、露点が極めて低い窒素の炉雰囲気が必要とする。酸化ケイ素は化学的蒸着(CVD)によつて形成され得るが、CVDによつて形成される薄い酸化ケイ素層は一般的に電流のもれを生ずる様な誘電体であるので、電流のもれを最小にするため下層

特開昭60-50950(2)

に熱的酸化物を必要とする。遷移金属の酸化物は十分薄く形成して、しかも高いキャパシタンス、低いもれ電流、著しく高い降伏電圧等の望ましい諸性能の組合せを与える様にすることは困難であり、一般に高温度では安定ではない。

上記米国特許出願第387315号は SiO_2 及び Si_3N_4 より成り、實質的に高い誘電率及び低いもれ電流特性を有する誘電体(絶縁体)材料を製造する方法を開示している。この材料は広い温度範囲、即ち約 -150°C 乃至 $+1300^\circ\text{C}$ 間で安定である。この製造方法は遷移金属を40%乃至90%原子容含む遷移金属-ケイ素合金を約400°Cの温度で酸化することによって達成される。例えば400°Cもしくはそれ以上の温度で十分な時間ケイ化タンタルの層を酸化すると、酸化タンタル(Ta_2O_5)及び2酸化ケイ素(SiO_2)の混合物を生ずる。この米国特許出願に開示された発明はこの分野において著しい利点を与えたものと認められるが、本発明はこの技法の分野でのさらに発展を与え、従来周知の材料よりも誘電率

の高い材料を与えるというさらに他の利点を与える。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の目的はもれ電流が低く、降伏電圧が高く、広い温度範囲内、即ち -150°C 及び $+1300^\circ\text{C}$ 内で化学的に安定で、薄く形成され得る新規な高誘電率材料を製造するための新規な方法を与える事にある。

本発明に従えば、高い誘電率及び低いもれ電流を示す、極めて薄い誘電体媒体を含む改良記憶コンデンサが与えられる。本発明に従えば、食刻技法によつて除去され、同じ構造体の隣接領域にしばしば存在する2酸化ケイ素層に實質的に悪影響を与えないで該2酸化ケイ素を覆す誘電体が与えられる。

上記目的を達成するために、本発明の方法は酸化遷移金属及び酸化ケイ素の混合物の層を与え、この層を酸化して酸化遷移金属の少なく共一部を対応する酸化物に変化させる新規な方法を与える。この混合物は酸化前に55%原子容の酸化ハフニ

ウム(HfN)及び45%原子容の酸化ケイ素(Si_3N_4)を含む。混合物の酸化に続き、 HfN は HfO_2 に変化され、混合物の誘電率がかなり増大される。遷移金属の群にはハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)、及びイットリウム(Y)並びに〔周期律表中のランタン(La)からルテチウム(Lu)の如き〕希土類金属が含まれる。

この材料は酸化に抵抗性を示す誘電性層上もしくは絶縁体層上に付着できる。もしこの材料が導電性層上に付着された場合には、酸化遷移金属及び酸化ケイ素の混合物の酸化の後に、第2の導電性層が混合物上に付着され、この様にして改良された高キャパシタンス・コンデンサが形成される。

〔実施例の説明〕

第1図をここで参照するに、半導体基板10及びその表面上の例えば酸化ハフニウム(HfN)及び酸化ケイ素(Si_3N_4)の如き酸化遷移金属の混合物である層12の断面図が示されている。

HfN 及び Si_3N_4 の混合物は反応性スパッタリング技法を使用して、ケイ素の如き半導体基板上に3及び50ナノメートル間の厚さを有する層になる様に付着できる。この様な層は他の周知の付着技法、例えば反応性蒸着(真空もしくはアンモニアの存在下における)もしくは化学的蒸着によつて形成できる。この様な層中の HfN の濃度は25乃至55%原子容の範囲にある。この様な薄膜はそれ自体が導電性材料と考えられる HfN が大部分の成分である場合でも絶縁体としての働きをする。 $\text{HfN}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 混合物が、好ましくは乾燥酸溶液中で約600°Cもしくはこれより高い温度で十分な時間をかけて酸化される時は、実質上すべての $\text{HfN}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 混合物は酸化ハフニウム(HfO_2)及び酸化ケイ素(SiO_2)の混合物を含む層12に変化される。この様な層12は任意の適切な食刻技法でパターン化され、記憶用コンデンサのための誘電体セグメントの如き任意の所望の設計に形成できる。

食刻技法は酸化ケイ素を食刻するために通常使

特開昭60-50950(3)

用される任意の乾式もしくは湿式食刻過程である。

第2図を参照するに、ケイ素の如き半導体基板10とその上の3乃至50ナノメートルの厚さの薄い2酸化ケイ素(SiO_2)層14が示されている。例えば HfN (及び Si_3N_4)の如き酸化遷移金属の混合物が SiO_2 層14上に付着され、酸化されて $\text{HfN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ の混合物が $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ の混合物層12'に変化される。 SiO_2 層14を介在させた理由は、極めて薄い、誘電率の高い誘電体層12'と基板10間のもれ電流を減少させるためである。層14及び12'によつて形成される組合せ誘電体構造体は略2乃至20ナノメートルの範囲にある際に極めて薄く形成でき、しかも誘電率及び降伏電圧をかなり高くする事ができる。

第3図をここで参照するに、電極10(基板が導電性である様に添加されたもの)及び導電性層16並びに誘電体層14及び12'より成る誘電体媒体18を有するコンデンサを形成するために、さらに例えば(導電性決定不純物が)添加された

多結晶ケイ素、ケイ化金属もしくは金属が誘電体層12'上に付着された導電性層16を含む第2図と類似の構造体の概略的断面図が示されている。第3図に示されている、本発明の原理に従い形成されたコンデンサは2酸化ケイ素の誘電率より数倍大きい、酸化ケイ素もしくはオキシ酸化ケイ素の誘電率より大きい誘電率を有する誘電体媒体18を有する。同様にもれ電流特性は従来周知の任意の構造体と比べて同等である。さらに誘電体媒体18はその絶縁良好度指数に悪影響を与える事なく1000℃及びそれ以上の温度に長時間耐える事ができる。

上述の特性を有するコンデンサは極めて高密度のメモリ・システム中の記憶用トランジスタもしくはノードの如き半導体集積回路に特に有用である。第4図を参照するに、酸化遷移金属/酸化ケイ素層12'及び電極16間にさらに酸化ケイ素の層の如き追加の誘電体層18を含む第3図に示されたものと類似の構造体の断面図が示されている。

この層18を追加する事によつて、コンデンサの誘電体媒体の誘電率がさらに改良される。

上述の論議の大部分は酸化ハフニウムから形成された誘電体を参照してなされたが、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)、イットリウム(Y)及び希土類(ランタン(La)乃至ルテチウム(Lu))の如き元素から選択された他の酸化遷移金属が同様に使用できる。酸化ハフニウム(HfN)の外に好ましい酸化遷移金属は酸化タンタル(Ta_3N_5)である。酸化タンタル及び酸化ケイ素の混合物を酸化した後に、5酸化タンタル(Ta_2O_5)及び酸化ケイ素を含む混合物層12'が形成される。第1図の層12は酸化遷移金属が約25%乃至55%原子容含まれる。酸化遷移金属及び酸化ケイ素の任意の混合物を含み得るので、従つて層12は酸化遷移金属及び酸化ケイ素を含む混合物より成る。

周知の如く、2酸化ケイ素は誘電率が3.9、酸化ケイ素は誘電率が6乃至7の範囲にあり、他

方ハフニウムの如き遷移金属の化合物は誘電率が約30である。しかしながら酸化ハフニウムは2酸化ケイ素の約100000倍ものもれ電流を示し、さらに酸化ハフニウムは、その絶縁性に悪影響を与える事なく400℃乃至500℃よりも高い温度に耐える事はできない。従つて酸化ハフニウムが半導体集積回路中に使用される時は、これはすべての熱使用段階が遂行された後に形成されなければならない。

酸化遷移金属(酸化ハフニウム)及び酸化ケイ素の混合物より成る誘電体材料を製造する本発明の方法を使用する事によつて、5ボルトの印加バイアスにおけるもれ電流は酸化遷移金属単独を使用した誘電体材料に見出される値よりも著しく減少する。さらにもれ電流は第3図に示された如き本発明の2重層の誘電体を使用する事によつてさらに改良できる。

第1図及び第2図中の基板10はケイ素の如き半導体材料より成るものとして説明されたが、基板10はその材料が耐酸化性である限り或る他の

導電性もしくは絶縁材料より形成できる。しかしながら、もしこの誘電体構造がコンデンサの誘電体媒体として使用されるべき時には、基板10は添加半導体材料もしくはコンデンサの電極を形成するのに適切な或る他の導電性材料でなければならない。

酸化遷移金属及び酸化ケイ素の混合物より成る層を酸化する事によつて形成される、コンデンサのための新規な誘電体混合物が与えられる事が明らかにされた。混合物中の酸化遷移金属の好ましい範囲は約25%乃至約55%であり、我部は酸化ケイ素である。酸化遷移金属及び酸化ケイ素は半導体、導体もしくは絶縁体より成る基板上に付着される。

次に構造体は混合物中のすべての酸化遷移金属が酸化遷移金属に変化される迄、好ましくは数分もしくはそれ以上の間800℃もしくはより高い温度で、湿った酸素も使用できるが、好ましくは乾燥酸素中で酸化される。酸化遷移金属及び酸化ケイ素の新しい混合物は5乃至50ナノメートルの

厚さを有する事が好ましい。この新しい混合物は周知の食刻剤、例えば酸化ケイ素層をパターン化するための乾式もしくは湿式食刻方法と共に使用され得る技法によつてパターン化できる。基板が導体である場合には、高誘電率、低もれ電流のコンデンサを形成するために、添加多結晶ケイ素、ケイ化物もしくは金属より成る導電性層が誘電体混合物上に付着できる。

さらに、周知の反応性スパッタリングもしくは反応性蒸発技法もしくは化学的蒸着の使用によつて、付着中均一な酸化遷移金属/酸化ケイ素混合物を同様に直接形成できる。最高の電気的品質を得るためには、上述の技法で得られた混合物の混合物をその後上述の同一温度条件の下で酸化雰囲気内で加熱しなければならない。

基板は酸化遷移金属/酸化ケイ素と共に酸素雰囲気へ直接挿入する事が望ましい事が見出された。密に充填された、元の大きさのままのケイ素ウェハの場合には、均一な化学変化を得るために其中に徐々に挿入させる事が望ましい。不均一な化学

変化は、一様でない加熱及び反応が速すぎる事から生ずる。この反応の機構は多孔性のケイ素の酸化、即ち酸化剤の極めて急速な粒子間浸透、これに続く多孔性のケイ化金属粒子の芯に向う拡散の制限された半径方向の浸透より成る過期で制御されるものと類似しているものと考えられる。焼なましされたもしくは予め焼結された酸化遷移金属は容易に変化しない。裸のケイ素基板の上に十分薄い変化した酸化物が存在する場合には、酸化時間の関数として境界面に2酸化ケイ素の成長が生ずる。この条件はほとんど履歴現象がなく、中程度の低い界面状態を示す、安定したキャパシタンス対電圧曲線を与える。誘電体を流れるもれ電流を少なくするためには、混合物を付着する前に基板の表面上に2酸化ケイ素の若干厚い層(3乃至10ナノメートル)を形成するのが好ましい。

【発明の効果】

従つて、品質の良好度指数の高い、即ち高密度集積回路に使用される特に適した、高い誘電率及び低いもれ電流を示す誘電体媒体を含むコンデン

サが簡単な製造過程を用いて製造する方法が得られた。さらに誘電体媒体はその高い品質の良好度指数を減少する事なく、1000℃以上の高い温度に容易に耐え、安定であるので、半導体集積回路を形成する際に任意の段階で製造できる。

本発明は基本的誘電体構造体を製造するのに使用される好ましい製造段階と関連して説明されたが、本発明はこの様な特定の製造段階、図面に示された最終構造体に制限されず、本発明の精神を離れる事なく、すべての互換実施例、変更、及び均等方法を含み得る事は明らかであろう。

4. 図面の簡単な説明

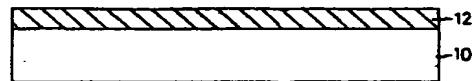
第1図は本発明の原理に従い、半導体基板の表面上に付着された酸化遷移金属及び酸化ケイ素を含む混合体の層の概略的断面図。第2図は本発明の原理に従つて形成された2つの誘電体層を有する他の誘電体構造体の概略的断面図。第3図は第2図の構造体上にコンデンサの電極が付着されたコンデンサ構造体の概略的断面図。第4図は本発明の原理に従つて形成された3つの誘電体層を有

する第3図と類似のコンデンサ構造体の概略的断面図である。

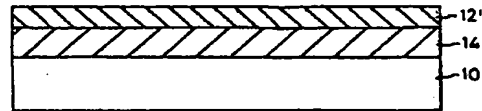
10・・・半導体基板、12・・・窒化遷移金属と窒化ケイ素の混合物層、12'・・・酸化ハフニウムと窒化ケイ素の混合物層、14・・・2酸化ケイ素、16・・・導電性層、18・・・追加の誘電体層。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション
代理人 弁護士 山 本 仁 朗
(外1名)

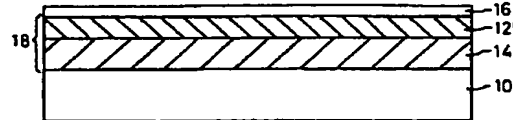
第1図



第2図



第3図



第4図

